

分析应用

高纯气体的气相色谱分析

李福君 金凤莲

(大连轻工业学院, 大连, 116034)

A

摘 要 介绍了用气相色谱法分析高纯气体的具体途径。

关键词 痕量气体 灵敏度 检测器 阀切换 预浓缩技术

高纯气体, 气相色谱分

一、引 言

随着工业的不断发展, 各个领域对高纯气体的品种和质量要求越来越高, 如半导体微电子器件, 电真空材料加工, 各种金属冶炼和处理, 大规模集成电路生产, 色谱等精密仪器仪表用载气、零点气、标准气的制备, 石油化工、环保、生化、激光, 宇航等都直接或间接用到各种高纯气体。高纯气体纯度分析对提高高纯气体的产品质量有着十分重要的作用。

高纯气体包括高纯 H_2 、 O_2 、 N_2 等永久性气体; 高纯度 He、Ne、Ar 等稀有气体; 高纯 CH_4 、 C_2H_6 等烃类气体以及商纯 Cl_2 、 H_2S 、NO 等特种气体。

气相色谱法 (GC) 具有灵敏度高、分析速度快、直接进样用气量少、一次进样可同时分析多种组分等优点, 已成为高纯气体分析的有效工具。

二、提高分析方法灵敏度的途径

衡量气体分析方法优劣的最重要标志是灵敏度的高低。对 GC 来说应从三个方面提高方法的灵敏度。首先需要有一个高灵敏度的检测器。方法的最小检知量 Q_{miH} 与检测器的灵敏度 mV 之间的关系如式 (1) 所示:

$$Q_{miH} = 1.065 \times \Delta V / 2 \times mV \quad (1)$$

$\Delta V / 2$ ——以气体体积表示的峰宽度, mm

从 (1) 式可知, Q_{miH} 与 mV 成正比, mV 越小即检测器的灵敏度越高, 方法的最小检知量就越小。在相同的条件下, 由于检测器的不同, 方法的灵敏度可以相差几个数量级。从热导检测器 (TCD) 发展到火焰离子化检测器 (FID), 对烃类化合物的分析提高了 2~3 数量级。氦离子化检测器 (HeID) 的出现使永久性气体及无机气体分析从 ppm 级一跃到 ppb 级。高灵敏度检测器不仅使分析方法的最小检知浓度小, 而且因其进样量少, 有助于解决主组分与杂质及难分离物质的分离。因操作简单还可实现分析仪器自动化。

其次要选择一根高效的色谱柱。柱效越高, 在相同分离度的情况下, 峰的半宽度越小, 方法的灵敏度越高。特别是当样品主组分与载气气种不同, 而检测器对主组分又响应较大时, 更需要高效的色谱柱。

第三是增加进样量。分析者需要的不是最小检知量而是最小检知浓度。最小检知浓度 C_{miH} 在最小检知量一定的情况下与进样量 V 成反比:

$$C_{miH} = \frac{Q_{miH}}{V} = \frac{1.065 \times \Delta V / 2 \times mV}{V} \quad (2)$$

上面的关系在实际工作中将会受到限制。因为①样品主组分有很大主峰时, 进样量增加到一定程度, 痕量组分就被主组分峰所掩盖而

无法分析；②样品主组分无峰或峰很小时，进样增加到一定量，峰高不再随着进样量增加，只增加峰宽度。如果采用预浓缩的方法把大量主组分去掉，提高杂质浓度可克服上述局限。

三、检测器

高纯气体分析中，力求选择高灵敏度的检测器，或者使现有的检测器在最佳操作条件下工作。此外也可使用高灵敏度通用型检测器，以便在同一检测器上分析样品中的所有组分。在实际工作中，由于样品的主组分与载气不同产生很大的主组分峰，限制了这种设想。有时不得不选用对痕量组分高灵敏度，对主组分无响应或低响应的选择性检测器，来消除主组分对痕量组分分析的干扰。

迄今，在高纯气体分析中已使用了 TCD、FID、ECD、FPD、HeID、氦离子化检测器 (ArID)、光离子检测器 (PID)、氧化锆浓差电池检测器、气敏半导体检测器、超声检测器和质谱检测器等。

TCD 尽管其灵敏度在分析中还显得不够理想，但因结构简单，所需设备价钱便宜、可用载气品种较多、易普及，仍在大量使用。为提高其灵敏度可适当选择载气气种，对输出信号放大，增加工作电流，增加热丝阻值，降低池温及采用样品预浓缩技术等进行弥补。

FID 对碳氢化合物有很高的灵敏度，性能稳定可靠，线性范围宽，启动时间短，在高纯气体分析中得到广泛应用。

ECD 可高选择性、高灵敏度测定高纯气体中卤代烃，用它测定高纯气体中的痕量氧，解决了过去无法在室温下分析高纯氩、高纯氦中杂质氧的难题，并达到可测定 10~30ppb 的水平。比过去提高了 3~4 个数量级。

氦离子化检测器 (HeID) 是目前 GC 所用检测器中灵敏度最高的一种，尤其对永久性气体 (包括所有无机气体) 是其他检测器无法相比的。

实现高灵敏度检测的条件：①载气须彻底净化；②任何接头、阀件，尤其取样阀件气密

性要好。为防渗漏常采用使进样阀处于高纯氮气保护下。③管道要洁净，色谱柱要充分老化，任何少量的柱馏出物都可能使检测灵敏度下降。

四、阀切割技术

1. 分离问题

高纯气体主组分与痕量组分的量之比，一般在 $10^4 \sim 10^7$ 范围，与常量分析比较，分离问题严重得多。常量分析时，各组分能分离的色谱条件，用于分析高纯气体时，某些痕量组分完全被主组分峰所掩盖而无法分析。为了分析出更小的痕量组分浓度，有时还求助于增加进样量和提高检测器的灵敏度。此外，气相色谱峰绝大多数都或多或少地存在拖尾现象。主峰尾巴上的痕量组分的分离是色谱分离中最令人头疼的事情。下面分两种情况讨论高纯气体分析中的分离问题。

(1) 主组分无响应或响应很弱

当载气与样品的主组分相同，无论是使用通用性检测器还是使用选择性检测器，或者尽管载气与样品的主组分不同，但使用选择性检测器，检测器对主组分均无响应或很弱。这时分析中的分离问题不很突出，主要是解决痕量组分之间的分离。应以最难分离物质对及兼顾同时分析多种痕量组分来选择色谱柱及其长度。属于这种类型的如表 1 所示。

表 1 主组分无响应或响应很弱的体系

载气	检测器	样品中主组分
Ar	ArID, 氧化锆	Ar
H ₂ Ar N ₂ He Ne	TCD	H ₂ Ar N ₂ He Ne
He	HeID, 光离子化	He
N ₂	氧化锆	N ₂ Ar He
N ₂	FID	N ₂ Ar He Ne H ₂
N ₂ Ar	ECD	N ₂ Ar

对于高纯气体中复杂组分的分析，除非使用程序升温，否则没有一种固定相能达到在一根柱上对各组分实现分离。

用 5A 分子筛或 13X 分子筛都能在室温下分离 H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 等组分。对于上

折

述组分及 CO_2 、 N_2O 的分离可采用碳分子筛 TDX-01、Porapak Q、Chromosorb 102、GDX-502 等。

(2) 主组分与分析组分应答相近

主组分与痕量组分的应答和保留值都相近时分离很困难，特别是痕量组分在后时更易被掩盖。此时，用加大柱长或低温来解决也无济于事。目前较好的一种方法是峰切割技术。

2 峰切割技术

峰切割技术由于在解决主组分对痕量组分的干扰问题上有显著功效而得到迅速发展。基本原理如图 1 所示。

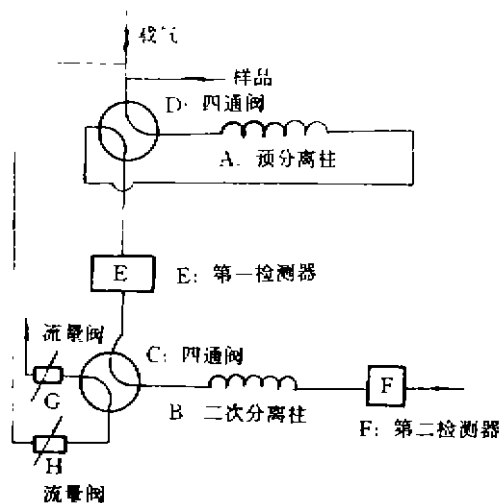


图 1 峰切割技术原理图

来自取样阀的样品经预分离柱 A 得到初步分离。当分离到一定程度后用阀 D 切割，

把大部分主组分放空，而把欲测定的痕量组分及少部分主组分送到第 2 个色谱柱 B 中作进一步分离。由于进入 B 柱中的主组分与痕量组分比例大大减少，所以提高了分离度。流量阀 G 和 H 产生的阻力分别与柱 B 和 A 相同，所以在切割时它们起到了稳定流速的作用。

可根据实际分析的对象选用不同的切割方式。在高纯气体分析中可用前切，后切，中心切割，反切反吹。

五、预浓缩技术

样品预浓缩技术与 GC 相结合（以下简称浓缩气相色谱法）在高纯气体分析中一直占有重要的地位。在已颁布的国家气体标准中，高纯氮、高纯氢、超纯氢的分析检测方法都是采用预浓缩 GC。预浓缩技术可用于设备简单，操作容易，灵敏度不太高，普及面广的 TCD、FID，以分析检测气体中浓度很低的杂质，可达到 ppb 级的检测极限。还可通过大幅度增加进样量提高方法的灵敏度。该方法在大气污染、高纯气体、石油化工等分析测试中成为不可缺少的工具。

参考文献

- 1 李福君. 气相色谱技术, 大连: 大连轻工业学院出版, 1991
- 2 史景江. 气相色谱法, 重庆: 重庆大学出版社, 1990

收稿日期: 1996-08-19

本刊承办国内外广告业务，欢迎客户联系刊登。

地址: 北京海淀区温泉 邮编: 100095

联系人: 岳刚 苏延佩 电话: (010) 62457772-312

《分析仪器》编辑部